

JP5179034

Publication Title:

METHOD FOR SURFACE TREATMENT OF BASE MATERIAL

Abstract:

Abstract of JP 5179034

(A) Translate this text PURPOSE:To obtain an article such as contact lens having excellent hydrophilic nature, slightly staining, showing sufficient resistance to allowing to stand and washing, not releasing a thin film by subjecting the surface of a base material to plasma polymerization treatment in combination with inorganic oxide thin film formation treatment. CONSTITUTION:The surface of a base material is subjected to at least one of plasma polymerization treatment with an unsaturated compound containing oxygen atom and/or nitrogen atom and one with a mixed gas of an unsaturated compound and oxygen and/or nitrogen and an inorganic oxide thin film is formed to give a base material having a hydrophilic coating film in a state wherein the surface of the base material is partially or totally coated with a plasma polymerization film and part of the remaining base material is directly coated with the inorganic oxide thin film or the base material is coated with the polymerization film in a discontinuous state. The inorganic oxide is silicon oxide or aluminum oxide and has >=99.99% purity.

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-179034

(45)公開日 平成5年(1993)7月20日

(51)Int.Cl.
C 0 8 J
7/18
7/04

識別記号
序内整理番号
728-4F
T 728-4F

F I

技術表示箇所

審査請求・未請求・請求項の数 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平3-337947
(22)出願日 平成3年(1991)11月28日

(71)出願人 000004178
日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地二丁目11番24号
(72)発明者 伊藤 雅男
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内
(72)発明者 二宮 利幸
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内
(72)発明者 安田 錠二
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内
(74)代理人 井澤士 福松 俊明

(54)【発明の名称】 基材の表面処理方法

(57)【要約】

【目的】 基材の表面処理により、親水性および耐久性
に優れ、且つ多様な特性、機能を有する物品を形成す
る。

【構成】 脂素原子および/または疎素原子を含有する
不飽和化合物によるプラズマ重合膜並びに不飽和化合
物と酸素および/または窒素との混合ガスによるプラズ
マ重合処理の少なくとも1種のアーチスマ重合処理を基材
表面に行なったのち、無機物質層を形成する工程を
含み、それによりプラズマ重合膜が基材表面の一部または
は全部を被覆しているとともに、無機物質層が基材
表面の残りの少なくとも一部を直接被覆しているかおよ
び/または前記アーチスマ重合膜を不連続に被覆している
物品を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基素原子および/または窒素原子を含有する不飽和化合物によるプラズマ重合処理及びに不飽和化合物と酸素および/または窒素との混合ガスによるプラズマ重合処理の少なくとも1種のプラズマ重合処理を基材表面に行なったのち、無機酸化物蒸氣を基材表面の工程を含み、それによりプラズマ重合層が基材表面の一部または全部を被覆しているとともに、無機酸化物導電性が基材表面の残りの少くとも一部を直接被覆しているかおよび/または前記ガラスで重合層を不連続して物品を形成することを特徴とする、基材の表面処理方法。

【発明の詳しい説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プラズマ重合層が基材表面の一部または全部を被覆しているとともに、無機酸化物蒸氣が基材表面の残りの少なくとも一部を直接被覆しているかおよび/または前記ガラスで重合層を不連続して物品を形成することを特徴とする、基材の表面処理方法。

【0002】

【従来の技術】 従来、基材の表面改質には物理的、電気的、化学的、機械的のいずれにわたる数多の技術が採用されており、また基材材料や環境材料についても、低分子および高分子、また天然および合成を問うる有機物質、無機物質、金属あるいはそれらの組合物等、夥しい数にわざわざいる。そのうち、基材表面に付ける表面改質は、接着性、印刷性、染色性、帯電防止性、防食性、耐溶性、耐汚染性、さらには接着連鎖であるいは生着性和改良する技術として、広く採用されており、その内の技術手段(イ) 繊維性材料による被覆、塗装、積層等による処理、(ロ) 化学剤、火炎等による酸化や反応による親水性基層の導入等であるが、これらモードによるグラフト重合、(二) 反応性(有効性)ガスによるプラズマ処理、(ホ) 真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等による親水性薄膜形成のように多くにわたっている。しかしながら、上記(イ)では、基材表面と基材性材料との間の結合が弱く、両者の界面で分離し易いばかりか、被覆層の膜厚を薄くするのに難儀があり、基材本来の特性が十分保たれてとは言えなかった。上記(ロ)はクロム酸等の酸化剤、空気中の酸素等による酸化処理、あるいは化学反応によってカルボキシル基等の親水性官能基を導入するものであるが、選択可能な基材または反応試剤との組合せが制約されるのみならず、効果も一時的であって、例えば空気中にしばらく放置しただけで処理効果が損なわれるという点があった。上記(ハ)はアクリル酸、アクリルアミド等の親水性モノマーをグラフト重合するものであるが、グラフト重合層が柔らかいため、

例えば洗浄を繰り返すことにより、親水性被覆層が次第に磨耗する等の耐久性に欠点があつた。上記(ニ)は酸素、窒素等の非酸性ガス空気炉で plasma により処理して親水性官能基を導入したり、あるいは合成樹脂、全量素等の官能基を有する親水性プラズマ重合層を形成するものであるが、これらも、上記(ロ)と同様空気中で放置するだけでは性能が低下したり、あるいは基材とプラズマ重合層との間の付着性が十分でない等の耐久性に問題がある。またプラズマ重合層の形成速度が数人/秒程度と小さく、生産性が低いなどの欠点がある。さるに上記(ホ)は無機酸化物、金属性の場合により有機物質を蒸煮處理あるいはタービゲットとしてそれらの薄膜を基材表面に形成するものであり、特に無機酸化物の場合には膜の硬度が大きく耐擦傷性、耐摩耗性等にも優れているが、基材との接着性あるいは付着性が十分でないのが問題である。しかしも要求の基材の表面処理技術では、所要場所に連続した被覆層を形成することだけが重要な課題であるため、知識された基材の機械等は基材には基材あるいは処理部の温湿度に依存して変えるらしく通過ぎ、多様な特性、機能等を有する物品を提供する方法としては不十分なものであった。

【0003】 上記(ラ)はプラズマ重合層および無機酸化物被覆層を見落す欠点を解消するため、まず基材表面に有機モノマー等によるプラズマ重合層処理を行って有機ポリマー層を形成し、ついでプラズマ重合条件下で無機酸化物を蒸煮して基材表面に被覆層を形成する方法が提案されている(特開昭56-147829号公報)。しかしながら、この方法は有機質一無機質複合層を形成する工程の初期が困難であるとともに、必ずしも外層部分が十分な親水性を有すると言えないものである。しかしこの方法も、有機ポリマー層および有機一無機質複合層が基材上に基材上に連続して存在するのであり、上述した多様な特性、機能等を有する物品を提供できるとは言えなかった。

【0004】 【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明が解決しようとする課題は、常に十分な親水性を有し且つ耐久性高く使用的被覆層を有するのみならず、多様な特性、機能等を有する有用な物品を效率よく製造できる新規な方法を提供することにある。

【0005】 【課題を解決するための手段】 本発明における上記課題を解決するための手段は、基材の表面処理において、基素原子および/または窒素原子を含有する不飽和化合物によるプラズマ重合処理及び不飽和化合物と酸素および/または窒素との混合ガスによるプラズマ重合処理の少なくとも1種のプラズマ重合処理が基材表面に行なつたのち、無機酸化物被覆層を形成する工程を含み、それによりプラズマ重合層が基材表面の一部または全部を被覆

しているとともに、無機化合物層が基材表面の残りの少なくとも一部を直接被覆しているかおよび／または前記アラズマ重合膜不連続に被覆している物を形成することを特徴とするものである。これにより、本発明は、アラズマ重合膜並びに無機化合物層についての以下に詳述する新規且つ特異な被覆形態に基づき、十分な親水性をもつ且つ永久性に耐塩化した様な物品を効率よく製造できるものである。

【0005】以下、本発明について具体的に説明する。まず、本件により被覆される基材は親水性の被覆膜を形成することができるものであれば特に限定されないが、例えは、フィルム、シート、織物状物、織物、繊維物、多孔性（例えばスポンジ）、網状等の形態をとることができる、あるいはレジン、アクリル、レコード、細胞培養用シート、各種人工器器、容器等の特定成形品であることができる。また基材は、本発明による処理を受けた表面あるいは他の面で火炎処理、電気処理、紫外線処理、放射線照射処理、サンダラスト処理、溶剤処理、熱処理、クーラー・重合等の他の処理を受けたものであってもよい。さらに本発明による処理は、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、気相応応、アラズマ重合法等による表面改質処理した基材に対しても適用することができるものあり、これにより、改められた膜の親水性及び耐久性の結合特性を改めることができるものがある。上記基材の材質はとくに制限されないが、本発明が親水性膜を形成するものであることから、基材が酸性である場合本発明の効果が十分に発揮されると言うことができる。本発明により実現することができる材料の例としては、オランキン系ポリマー（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンゴムブレンド共重合体、エチレンゴムビニルブロック共重合体等）、ステンレス系ポリマー（オースチレン、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂等）、ハロゲン化オレフィン系ポリマー（塗化ビニル、塗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等の塗体）、ビニルアルゴール系ポリマー（ポリアルゴールアルコール、エチレンジニアルコール共重合体等）、スチレン系ポリマー（メチルメタクリル酸、ヒドロキシアルコールメタクリート、フルオロアルキルメタクリレート、シリアルアルキルメタクリレート、アクリロニトリル等の共重合体）、ジエン系ポリマー（ポリブタジエン、ポリイソブレン、ステンレーブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体等）、スチレン-ブタジエン-ブロック共重合体の水素添加物、ポリセタールポリエーテル（メチルメタクリレート、ヒドロキシアルコールメタクリレート、アクリロニトリル等）、ケトン系ポリマー（ポリエーテルエーテルケトン、ポリアールエーテルカルボネート、ポリケトンサルファイト等）、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエスチル（ポリブタレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリエチレンナフタレート等）、ポリアミド（ナイロン4-6、ナイロン11、ポリ

パラフェニレンテレフタルアミド等）、ポリエステルアミド、ポリイミド（ポリエーテルイミド、ポリエスチルエーテルイミド、ポリアミドエーテル等）、ポリウレタン、ポリウレタノアミド（ポリエニシレサルファイト等）、ポリスルホン（ポリエーテルスルホン、ポリアリルスルホン等）、ポリロキサン（ジメチルポリシロキサン、メルカブルポリロキサン、フッオロアルキルポリシロキサン、シアノアルキルポリロキサン、ジアリールポリシロキサン等）、ポリフェニル、ポリシリレン、天然ゴム、セラロース、綿、羊毛、あるいは上記材料から得られる誘導体、前記2種以上の材料の中リマーントするものはリマー・アロイ、液晶材料、有機半導体材料等の有機物質、グラス、セラミック（Al₂O₃系、Mg-Zr-O系、Zr-Ti-O系、Al-Si-N系、Al-Mg-Si-O系、Al-Ti-O系、Al-N系、Si-C系、Si-N系、Al-Si-O-N系、Ti-N系、B-N系、Ti-J系等）、無機半導体材料、石材、金属性の無機物質、さらには上記材料の2種以上からなる複合材料が得られる。

【0007】ついで、本発明において使用される酸素原子および／または窒素原子を有する不飽和化合物は、脂肪族および／または芳香族の炭素二重結合と結合を有する、アラズマ重合条件でガスあるいは蒸氣化された化合物であり、前記脂肪族不飽和化合物に重合結合するいわば三重結合であることができる。また脂肪族および／または芳香族の二重結合は1分子中に2以上存在するとしても、このような酸素原子及び／又は窒素原子を有する不飽和化合物の割合として（イ）2-プロピニ-1-オール、アリルアコール、ベンゼンアルコール等のアリールアルキル、（ロ）フェノール、クリゾール等のフェノール類、（ハ）ジビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メキシベンゼン、p-ジメトキシンベンゼン、エトキシンベンゼン、エトキシエチレン、エトキシメチレン、エトキシアセチレン、ベンジルエチニ-アル、フラン、2-メチルフラン等のエーテル類、（ニ）3-ペニテン-2-オノン、4-メチル-3-ペニテン-2-オノン、アセトフニン等のケン類、（ホ）ベンズアルデヒド、プロピオールアルデヒド等のアルデヒド類、（ヘ）アクリル酸、メタクリル酸、プロピオン酸、4-ベンゼン酸等の不飽和カルボン酸、ト）アクリル酸あるいはメタクリル酸のアルキルエチスチル、フッ素含有アルキルエチスチルまたはシロキサンアルキルエチスチル等の不飽和カルボン酸エチスチル類、（ナ）アニリン、N、N-ジメチルアニリン、ニトロベンゼン、ビリジン、ビラゾロン、ニトロトルエン、ニトロエチレン、2-ベンゼンジニトリル、アリルアミン、ビローネン、ビコリン、2、4-ジメチルビリジン等の窒素含有不飽和化合物が挙げられ、これらは単独または2種以上を混合して使用される。これらの酸素原子および／または窒素原子を有する不飽和化合物のうち好ましいのは、2-ア

ロビン-1-オール、アリルアルコール、ジビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メキシベンゼン、エキシベンゼン、エトキシエチレン、メトキシエチレン、エキシエチレン、フラン、2-メタルフラン、3-ベンテン-2-オル、ブリーナルアルデヒド、アクリル酸、メタクリル酸、ブロピ-1-酸、4-ベンテン-1-酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸トリフルオロエチル、メタクリル酸ヘキサフルオロブロピル等の酰素原子を有する不饱和化合物、ビジン、ニトロエスレン、アリルエミン、ビロール、ビリジン等の酰素原子を有する不饱和化合物である。

【0008】さらに、本発明において酰素および/または導素と混合して使用される不饱和化合物は、脂肪族および/または芳香族の炭素-炭素二重結合を有する、プラスマ重合条件下でガス化されるるより容易に活性化される化合物であり、前記脂肪族不饱和化合物は、脂肪族および/または芳香族の不饱和結合分子に2つ以上存在することである。このような不饱和化合物の例には、(i) 前記(i)～(v)に挙げた酰素原子および/または酰素原子を有する不饱和化合物のほか、ヌエスレン、ブロビレン、1-オーブン、2-ブテン、イソブリゲン、2-メチル-2-ブタン、1、3-ブタジエン、1、3、5-トリエキサトリエン、2-ビニル-1-ブタン、2-ブペニン、2-メチル-1-ブタン、4-メチル-1-ペニン、1-ペニン、1、2-ベンタジエン等の構造異性体、ビレン、スチレン、メチルスチレン、ビニルベンゼン、シクロベンゼン、シクロブリジエン、シクロヘキセン、ビン等の環状低沸点水素類が挙げられる。特に好ましい不饱和化合物は、鎮流化水素系では、エチレン、ブロビレン、1-ブテン、2-ブテン、4-メチル-1-ペニン等、環状水素化合物では、ベンゼン、トルエン、シクロベンゼン等である。

【0009】本発明において使用される前記不饱和化合物及び酰素原子および/または酰素は、純粋のものでもよいが、水素、二酸化炭素、一酸化炭素、アルゴン、ヘリウム、空気等他のガス成分も全体の10モル%以下含有することができる。

【0010】前記不饱和化合物と酰素および/または酰素との混合比は、酰素および/または酰素に対する不饱和化合物の重量比として通常0.05～1.0であるが、好ましい混合比は0.2～4.0である。混合比が0.05未満では無機化合物層の基材との密着性が乏しくなり、また1.0を超えると基材に着色を生じくなる。

【0011】本発明においては、酰素原子および/または酰素原子を有する不饱和化合物によるプラズマ重合

処理あるいは不饱和化合物と酰素および/または酰素との混合ガスによるプラズマ重合処理をそれぞれ単独で行なうことができ、またこれらの2つのプラズマ重合処理を組み合せて実施することとする。例えば、酰素原子および/または酰素原子を有する不饱和化合物、他の不饱和化合物及び/または酰素をすべて含む混合ガスによるプラズマ重合処理を行なうことができ、また酰素および/または酰素と混合して使用される不饱和化合物の酰素原子および/または酰素原子を有する不饱和化合物である場合には、結果的に両プラズマ重合処理が同時に行なわれることになる。特ににせよ、本発明によるプラズマ重合処理により、酰素原子および/または酰素原子を有する酰素基を有する親水性表面層が形成されることになる。

【0012】つぎに、本発明においてプラズマ重合濃度が形成された基材を処理するのに使用される無機化合物は、恐らく成物の構成、特性、用途等に応じて種々選択できるが、一般に開閉規律表1【I～V】1族元素の酸化物、ガラス等が使用される。好ましい無機酸化物は開閉規律表1【I～V】1族元素の酸化物であり、その例には酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化インジウム、酸化錫、酸化ゲルマニウム、酸化ハニウム、酸化ナタネ、酸化ジルコニウム、酸化ハニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化モリブデン、酸化タングステン等が挙げられる。特に酸化アルミニウムが好ましい。また無機酸化物の場合、薄膜の親水性、耐久性等の観点から純度(例えば純度9.9～9.95%以上)のものが好ましい。これらの無機酸化物は何れも親水性薄膜をもたらすものである。

【0013】本発明においては、以上に説いた材料を

使用して少なくとも2段階からなる工程により基材を表面処理するが、以てにそらの処理条件及び処理装置について説明する。まず酰素原子および/または酰素原子を含むあるいは不饱和化合物によるプラズマ重合処理並に不饱和化合物と酰素および/または酰素との混合ガスによるプラズマ重合処理の少なくとも1種のプラズマ重合処理に関しては、酰素原子および/または酰素原子を有する不饱和化合物の場合、該不饱和化合物をガスとして、あるいは常温で非ガス体のものでは液化して、また不饱和化合物と酰素および/または酰素との混合ガスの場合、該不饱和化合物を必要ならば蒸気化して酰素および/または酰素と混合して、あるいは混合しないで別々に、蒸気室からなる処理室にそれと供給される。処理電場は直流でも交流でもよい。処理条件は通常のプラズマ重合処理におけるものと同様であり、とくに制限されるものないが、例えば真空度が0.01～10torr、交流の場合の周波数が50～50MHz、放電電力が0.2～1000W、重合時間は30秒～数十分であり、また基材温度は、処理中の基材の変形を抑えるため100°C以下とすることが好ましい。交流の場合、

1.0 MHz程度以下の周波数では電磁場を電離子中の原子が吸収することもあるが、概ね 1MHz 以上の周波数、マイクロ波等を用いる場合は、処理系からの電離電荷の影響を除き、真空管式に電離電荷を注入付ける必要がない理由から、外部電磁場式が有利な場合がある。この他の外因性装置では、アラズマへのエネルギー供給は電離結合あるいは電離解離によって行なわれるが、強力な電磁波が放出されやすいため、一般に電離エネルギーを操作するが好いとする。さらにアラズマは磁場の影響を強く受けるので、逆説的に電離を抑制され、それにアラズマを活性化して安定的な放電を行なわせることもある。本章による実験的現象の要素となる基本概念は概略であるので、とにかく機器マークから基礎概念の意味には電離の原理による純粋放電を運営するよう説明をすこし詳しくし、そのために電離放電波数が比較的多くなるくわゆる電離電流を小さくする等の方策を講じることができる。

【0014】本発明におけるラズマ重合処理部は、バッチ式でも、半連続式でも、また連続式でも実施できる。バッチ式の場合のラズマ重合処理部（即ち真空室）は、1回あるいは2以上の回数で操作することができ、後工程ではアラスマ重合処理部（即ちバッケル）を構成するための、スリットチャックやフタマツ見開き等、アラスマ重合部と並んで実施することができる。半連続式は一般に基材がアラスマ重合領域を移動するものであるが、このアラスマ重合領域は、例えば基材がフィルムの両面で送り込まれて巻き取りされる場合であっても構成してもよい。連続式は基本的にアラスマ重合領域が固定されており、基材の通り抜け、巻取り、取り出しが容易である。この連続式は特に重合率が基材中にみられたラズマ重合を中止しないで基材を取り換える利点があるが、これは、真空室と他の区域との接続がやや困難である。これらの連続式により従来式よりもアラスマ重合領域（フィルム、繊維物等）であっても操作の範囲（レンズ、射出等）等が広く、アラスマ重合部（アラスマ重合処理部）を操作を行って基材を清浄化していくこととしている。本発明においては、使用することができるアラスマ重合処理部の具体内は、例えば特許平3-29048号の特許および特開昭59-22933号公開記載されている。

【0015】本発明におけるラズマ重合処理部は、基材（例にばり、フィルム、シート、レンズ等）の表面の両面に対して、実施することができる、一例には基材の表面正面（例にばり、レンズの場合等）では、前面および／または側面に対して実施することができる。本発明においては、通常基材の主要表面に対するアラスマ重合部をマスクすることができるが必須となる。本発明におけるアラスマ重合部は、基材表面の一部または全部を被覆している、その他の場所であっても、基材表面に接触して存在することを

統に被覆している。この無機酸化物薄膜も、プラズマ重合膜と同様に、連続膜あるいは不連続膜として存在することができ、また無機酸化物薄膜が形成される面は、プラズマ重合膜で被覆された基材表面にすることも、未だプラズマ重合膜で被覆されていない側の基材表面にすることも、さらにこれら2つの表面にすることである。不連続な無機酸化物薄膜は、プラズマ重合膜の場合と同様に海岛構造と考えることができるものである。

【0018】本発明における無機酸化物薄膜の厚さは30~2000Åであることが好ましい。膜厚が30~300人未満では基材表面の親水性が十分となる傾向があり、また2000Åを超えると無機酸化物薄膜が剥離しやすくなったり、コントラーレンズ等のように酸素系ガス過剰が要求される場合には、その透過性を損なうおそれがあるからである。不連続な無機酸化物薄膜の形成は、一般に該薄膜の膜厚を比較的薄く、好みとしては100人以下とすることにより達成されるものもあるが、また不連続な無機酸化物薄膜は、プラズマ重合膜した基材の表面所見箇所に無機酸化物の空孔、マスク、ネット等を含めて薄膜が形成するこによって得る事ができる。後者の場合に、薄膜を被覆する事によって膜厚がぐんぐん膜厚が大きくなることはない。

【0019】ここで、本発明における無機酸化物薄膜の成膜形態を、最も一般的な2つの主要表面を有する基材に基づいて説明する。まず基材の2つの主要表面(即ち、1つ的主要表面)に着目する。プラズマ重合膜の被覆形態には、(1)当該主要表面の一部を被覆している場合と(2)当該主要表面全体を被覆している場合との2つがある。前記(1)の場合、無機酸化物薄膜は当該主要表面を被覆する事は不連続に被覆することができる。そして(1-1)無機酸化物薄膜が基材主要表面を被覆するときは、一般に、プラズマ重合膜が存在する箇所およびプラズマ重合膜が存在しない箇所を含めて、主要表面上に無機酸化物薄膜がランダムに形成されることになる。この(1-2)のケースでは、場合により、例えば疊水性の基材表面の一部を露出あるいは残存させさせて、疊水性表面と親水性表面とを併せもつ薄膜を製造することができる。前記(2)の場合、(2-1)無機酸化物薄膜が該主要表面上のプラズマ重合膜を不連続に被覆することになる。

【0020】次に、基材の一方の主要表面がプラズマ重合膜で被覆されているが、他の方の主要表面がプラズマ重合膜で被覆されていない場合に基づき、これらの2つの主要表面を例に挙げて説明すると、この場合のプラズマ重合膜の被覆形態は、(3)片方の主要表面を不連続に被覆している場合と(4)片方の主要表面全体を被

覆している場合との2つがある。前記(3)の場合、連続した無機酸化物薄膜は、(3-1)プラズマ重合膜で被覆された主要表面である(3-2)プラズマ重合膜で被覆されない主要表面に被覆することができる。また不連続な無機酸化物薄膜は、(3-3)プラズマ重合膜で被覆された主要表面あるいは(3-4)プラズマ重合膜で被覆されない主要表面に被覆することができる。そして、前記(3-1)は前記(3-2)及び(3-4)と組合せることができ、前記(3-2)は前記(3-3)と組合せることができ、また前記(3-3)は前記(3-4)と組合せることができる。前記(4)の場合、無機酸化物薄膜は、連続膜としては、(4-1)プラズマ重合膜で被覆されない主要表面のみ、あるいは(4-2)プラズマ重合膜で被覆されない主要表面とプラズマ重合膜で被覆された主要表面との両面を被覆でき、そして不連続膜としては、(4-3)プラズマ重合膜で被覆された主要表面あるいは(4-4)プラズマ重合膜で被覆されない主要表面に被覆することができる。そして、前記(4-1)は前記(4-3)と組合せることができ、また前記(4-3)は前記(4-4)と組合せができる。前記(4-4)の場合には、連続無機酸化物薄膜がさらにプラズマ重合膜上に被覆していることである。

【0021】前記組合せのうち、例えば、(3-1)と(3-2)とを組合せた物は、「一方の主要表面間に不連続な無機酸化物薄膜が形成した基材の表面に対して、さらに不連続な無機酸化物薄膜が形成したものの考え方」ともでき、また(4-3)と(4-4)とを組合せた物は、「一方の主要表面に連続な無機酸化物薄膜が形成された基材の両面に対して、さらに不連続な無機酸化物薄膜が形成されたもの」ともできる。

【0022】さらに、プラズマ重合膜が基材の2つの主要表面の両方に連続あるいは不連続に被覆している場合も、上記と同様に考えることができるのであり、また3つ以上の主要表面を考えなければならない基材についても、プラズマ重合膜および無機酸化物薄膜の被覆形態は、上記と同様にして被覆することができる。

【0023】本発明により基材から不連続に被覆される場合について、プラズマ重合膜と無機酸化物薄膜との位置関係を観点を変えて説明すると、プラズマ重合膜あるいは無機酸化物薄膜の形成時にマスク、ネット等を使用しない場合は、被覆膜が形成される領域を正確に予測することは困難であるが、例えばプラズマ重合膜も不連続である場合、不連続な無機酸化物薄膜が形成されると言え、プラズマ重合膜で被覆された部分のみであることをもたらす。またプラズマ重合膜で被覆されない部分のみであることもできる。しかし通常の処理条件下では、両部分においてランダムに無機酸化物薄膜が形成されると言え、プラズマ重合膜あるいは無機酸化物薄膜の形成時にマスク、ネット等を使用する場合は、それらの孔の位

置、大きさ、形等を調節することによって基本的には任意の領域に被覆膜を形成させることができる。したがって、例えばプラスチック素材処理時にマスク、ネット等を使用して不連続な被覆膜を形成させたときは、これらの孔の位置と適切に対応させることによって、両被覆膜の配置間隔を調節することができる。

【0024】本発明によれば、基材表面の処理等は場所はとくに制限されるものではなく、プラスチック素材あるいは無機酸化物薄膜で被覆することによる実用上のメリット等を考慮して適度に形成させることができるものである。この場合、通常的なマスク等を使用することにより、例えば基材の主要表面の隙間に形成された隙間（例えば、主要表面の半分）あるいは特定の場所等にプラスチック合膜あるいは無機酸化物薄膜を形成させることができると、さらに、本発明によればプラスチック合膜あるいは無機酸化物薄膜それぞれが基材の前面、後面など異なる2以上的主要表面上に作る被覆形態は、個々の被覆形態にして、一つのプラスチック合膜あるいは無機酸化物薄膜の形成処理によって形成され、またこれらは処理を各主要表面に対して段階的に実施することによっても達成することができる。そして、例えばプラスチック合膜が2以上的主要表面で被覆形態を相違する場合（即ち、一方の主要表面で連續で他の主要表面では不連続である場合）、各主要表面に対して段階的でプラスチック合膜処理を行なうか、または双方の主要表面にマスクを被せて主要表面同時にプラスチック合膜処理を行なう、これは無機酸化物薄膜の場合に同様である。

【0025】上記した本発明におけるプラスチック合膜並びに無機酸化物薄膜の被覆形態の例を、プラスチック合膜が基材の特徴的主要表面に形成された場合について、断面図式的に図1～図4に示す。図中、1は基材、2はプラスチック合膜、3、3'は無機酸化物薄膜である。図1は基材1の特定主要表面上に不連続プラスチック合膜2が形成され、さらにはその上に不連続無機酸化物薄膜3が形成された場合を、図2は基材1の一方の主要表面上に不連続プラスチック合膜2が形成されることとともに、その上に不連続無機酸化物薄膜3が形成され、且つ基材の他の主要表面上に連續無機酸化物薄膜3'が形成された場合を、図3は基材1の特定主要表面上に連続プラスチック合膜2が形成され、且つその上に不連続無機酸化物薄膜3が形成された場合を、図4は基材1の一方の主要表面上に連續プラスチック合膜2と連続無機酸化物薄膜3'が形成され、且つ他の主要表面上に不連続無機酸化物薄膜3'が形成された場合を、それぞれ示している。

【0026】これらの中の図示した物品の製造例を挙げると、図1の物品は、一方の主要表面に不連続プラスチック合膜2を形成したのち、連続無機酸化物薄膜3'を形成することによって、図2の物品は、一方の主要表面に

不連続なプラスチック合膜2と無機酸化物薄膜3'を段階的に形成したもの、他方の主要表面に連続無機酸化物薄膜3'を形成することによって、図3の物品は、一方の主要表面に連続プラスチック合膜2を形成したのち、さらに不連続無機酸化物薄膜3'を形成することによって、また図4の物品は、一方の主要表面にとじて連続したプラスチック合膜2と無機酸化物薄膜3'を段階的に形成したのち、他方の主要表面に不連続無機酸化物薄膜3'を形成することによって、それぞれ異なることができる。あるいは、図2および図4の物品は、予め他方の主要表面に連続または不連続な無機酸化物薄膜3'を形成させた基材に対して、本発明を実施したのと考へることもできる。なお前述したように、団4の物品から他方の主要表面上にある不連続無機酸化物薄膜3'を取り除いたもの、本発明では被説明されることは留意すべきである。また、図1～図4に示した被覆膜構造はあくまで模式的且つ限定的で示したものであり、実際の被覆形態は、個々の構成要素に組み込まれたものとなるのであって、図示したものよりはむしろ個々且つ変形に富んでいることは理解されなければならない。

【0027】さらにも本発明においては、酸素原子および／または窒素原子を含むする不連続化合物によるプラスチック合膜並びに不饱和化合物と酸素および／または窒素との結合ガスによるプラスチック合膜の少なくとも1種のプラスチック合膜、あるいは無機酸化物薄膜の形成を繰り返すことにより、3層以上の多層被覆膜を得ることができる。このように3層以上の多層被覆膜を得ることができる。このうち3層以上の多層被覆膜においては、無機酸化物薄膜をさらにプラスチック合膜が被覆した3層以上の多層被覆膜することにより、無機酸化物薄膜の膜厚が比較的厚い場合のクラックの発生を防止することができる。このくわう3層以上の多層被覆膜においては、3層目以降のプラスチック合膜あるいは無機酸化物薄膜の膜厚、せんらが半径する位置（連続、不連続）や測定等は、とくに制約されるものではない。

【0028】以上述したように、本発明においては、プラスチック合膜と無機酸化物薄膜とを有する基材がある形態、構造等で得がきるものである。したがって本発明により製造された物品の物理、機械等も多様性を有する。これより本発明により製造される諸効果の1つである。本発明により製造される物品持有的特性、機械等について主なものを持たると、次の通りである。即ち、基材表面に形成されたプラスチック合膜が酸素原子および／または窒素原子含む活性基を有するため、プラスチック合膜上に位置する無機酸化物薄膜が強固に付着し耐久性に優れたものとなる。また基材の主要表面に形成されたプラスチック合膜および／または無機酸化物薄膜が不連続で且つ疎水性の基材表面が露出している物品

では、親水性表面と疎水性表面とが適度に分布したものがとなるため、例えばアルブミンの吸着能が高くなり、抗血栓性や生体適合性に優れるのみならず、細胞培養における細胞接着率も高いものとなる。しかも、両者はコンタクトレンズの場合、その前面（フロントカーブ面）に無酸化物質を形成し、後面（ベースカーブ面）にプラスマ重合膜を形成することにより、前面への吸着成分や酵素の汚染の付着、汚れ等を防止できるとともに、角膜上でコンタクトレンズの動きをスムーズにさせ、眼瞼の動きに適応に対応できるものとができる。さらに本発明により3倍以上に改善された物品では、比較的の厚い無機被覆層を有する場合においても、クラック等の発生を防止でき、耐久性の優れたものとなる。

【0029】本発明により製造された物品は、その特異な物理形態と優れた性能から、コンタクトレンズを始めとする各種の人工器臓、器官、細胞培養用器材、外科・看護用器具等の幅広い分野において舒通に使用することができますものである。

【0030】

実施例1¹に於ける実験例および比較例により、本発明の実施形態並に効果をさらに具体的に説明する。

実験例1

平行平板型電極を有する内容積160リットルのプラスマ重合装置を用い、その中央の支持台上に幅10mm、長さ30mm、厚さ0.5mmのガリチルメタクリレート（PMMA）基材を保持し、試薬を0.03Torrの真空中に保ち、アクリルゴルトとアルゴン等の等モル混合ガスを20cc／分の流量で導入し、高周波電源を使用して10分間加電させて、コンタクトレンズの両面にプラスマ重合膜処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約1.00μのアラバム重合膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。その後さらに0.05Torrの真空中に保ち、アクリルゴルトとアルゴン等の等モル混合ガスを20cc／分の流量で導入し、高周波電源を使用して10分間加電させて、コンタクトレンズの両面にプラスマ重合膜処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約1.00μのアラバム重合膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。得られたコンタクトレンズについて、実験例1と同様にして水の接触角を測定した。その結果を表1に示す。処理されたコンタクトレンズは、前面、後面とも極めて水濡れ性が良好で、3ヶ月使用後も汚れの付着は全く見られず、また角膜上での動きも良好であった。

【0032】実施例3

実験例1と同様に平行平板型電極を有するプラスマ重合装置を用い、その中央の支持台上に実験例1と同様の内含水ソルトコンタクトレンズを保持し、プラスマ重合装置内の0.05Torrの真空中に保ち、アクリルゴルトとアルゴン等の等モル混合ガスを20cc／分の流量で導入し、高周波電源を使用して20分間加電させて、コンタクトレンズの両面にプラスマ重合膜処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約1.80μのアラバム重合膜を全面に被覆されていた。ついでアラバムトロン型低溫高濃スパッタリング装置を用いて、酸化珪素をターゲット材料とし、アルゴンガスを流して、処理圧力0.05Torr、出力0.0Wでコンタクトレンズの前面のみに1分間スパッタリング処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ前面は、膜厚約1.00μの酸化珪素薄膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。得られたコンタクトレンズについて、実験例1と同様にして水の接触角を測定した。その結果を表1に示す。処理されたコンタクトレンズは、前面、後面とも極めて水濡れ性が良好で、3ヶ月使用後も汚れの付着は全く見られず、また角膜上での動きも良好であった。

【0033】実施例2

実験例1と同様に平行平板型電極を有するプラスマ重合装置を用い、その中央の支持台上に非含水ソルトコンタクトレンズ（（株）リッキーコンタクトレンズ製ソフィーナ）を保持し、プラスマ重合装置内を0.03Torrの

ガスを20cc／分の流量で導入し、高周波電源を使用して10分間加電させて、コンタクトレンズの両面にアラバム重合膜処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約1.00μのアラバム重合膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。ついで、マグネットロード型低溫高濃スパッタリング装置を用いて、酸化珪素をターゲット材料とし、アルゴンガスを流して、処理圧力0.05Torr、出力4.0Wでコンタクトレンズの両面にそれぞれ1分間スパッタリング処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約4.00μの酸化珪素薄膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。その後さらに0.05Torrの真空中に保ち、アクリルゴルトとアルゴン等の等モル混合ガスを20cc／分の流量で導入し、高周波電源を使用して10分間加電させて、コンタクトレンズの両面にプラスマ重合膜処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約1.00μのアラバム重合膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。その後さらに0.05Torrの真空中に保ち、アクリルゴルトとアルゴン等の等モル混合ガスを20cc／分の流量で導入し、高周波電源を使用して10分間加電させて、コンタクトレンズの両面にプラスマ重合膜処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約1.00μのアラバム重合膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。得られたコンタクトレンズについて、実験例1と同様にして水の接触角を測定した。その結果を表1に示す。処理されたコンタクトレンズは、前面、後面とも極めて水濡れ性が良好で、3ヶ月使用後も汚れの付着は全く見られず、また角膜上での動きも良好であった。

実験例1と同様に平行平板型電極を有するプラスマ重合装置を用い、その中央の支持台上に実験例2と同様の内含水ソルトコンタクトレンズを保持し、プラスマ重合装置内の0.05Torrの真空中に保ち、アクリルゴルトとアルゴン等の等モル混合ガスを20cc／分の流量で導入し、高周波電源を使用して20分間加電させて、コンタクトレンズの両面にプラスマ重合膜処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約1.80μのアラバム重合膜を全面に被覆されていた。ついでアラバムトロン型低溫高濃スパッタリング装置を用いて、酸化珪素をターゲット材料とし、アルゴンガスを流して、処理圧力0.05Torr、出力0.0Wでコンタクトレンズの前面のみに1分間スパッタリング処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ前面は、膜厚約1.00μの酸化珪素薄膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。得られたコンタクトレンズについて、実験例1と同様にして水の接触角を測定した。その結果を表1に示す。処理されたコンタクトレンズは、前面、後面とも極めて水濡れ性が良好で、3ヶ月使用後も汚れの付着は全く見られず、また角膜上での動きも良好であった。

【0033】実施例4

平行平板型電極を有するプラズマ重合装置を用い、その中央の支持台上に幅10mm、長さ30mm、厚さ0.5mmのポリメチルメタクリレート(PMMA)基材を保持し、プラズマ重合装置内を0.03Torrの真空度に保ち、エチレンガスとそれぞれ1.0cc/minの流量で装置内に導入し、高周波電源を使用して10分間放電させて、基材の表面にプラズマ重合処理を行なった。ここで処理された基材両面は、膜厚約100μmのアラブドウ重合膜を有し、且つ島状の未被覆部を残していった。ついでマグネットロン型低圧高遠スペッタリング装置を用いて、酸化アルミニウムをターゲット材料とし、アルゴンガスを流して、處理圧力0.05Torr、出力6.0Wで基材の片面に2分間スペッタリング処理を行なった。ここで処理された基材両面は、膜厚約80μmの酸化アルミニウム薄膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。得られた結果について、実施例1と同様にして水の接触角を測定した。その結果を表1に示す。

【0034】実験例5

実施例1と同様に平行平板型電極を有するプラズマ重合装置を用い、その中央の支持台上に実施例2と同様の非結合型コントラクタレンズを保持し、プラズマ重合装置内を0.05Torrの真空中に保ち、4-メチル-1-ヘキサノール1.0cc/minの流量、電流を15cc/minの流量で導入し、高周波電源を使用して10分間放電させて、コントラクタレンズの両面にプラズマ重合処理を行なった。ここで処理されたコントラクタレンズ両面は、膜厚約100μmのアラブドウ重合膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。ついでマグネットロン型低圧高遠スペッタリング装置を用いて、酸化珪素をターゲット材料とし、アルゴンガスを流して、處理圧力0.05Torr、出力8.0WでPMMA基材の片面に2分間スペッタリング処理を行なった。ここで処理された基材両面は、膜厚約200μmの酸化珪素薄膜で全面が被覆されていた。得られた基材について、実施例1と同様にして酸化珪素薄膜表面の水の接触角を測定した。その結果を表1に示す。

ヶ月使用後も汚れの附着は全く見られず、また角膜上で動きも良好であった。

【0035】実施例6

実施例1と同様に平行平板型電極を有するプラズマ重合装置を用い、その中央の支持台上に実施例1と同様のPMMAを保持し、装置内を0.03Torrの真空中に保ち、エチレンガスおよび酸素1.0cc/minの流量で導入し、アルゴンガスを2.0cc/minの流量で導入し、高周波電源を使用して30分間放電させて、基材の両面にプラズマ重合処理を行なった。ここで処理された基材両面は、膜厚約240μmのアラブドウ重合膜で全面が被覆されていた。ついで、マグネットロン型低圧高遠スペッタリング装置を用いて、酸化珪素をターゲット材料とし、アルゴンガスを流して、處理圧力0.05Torr、出力4.0WでPMMA基材の片面に2分間スペッタリング処理を行なった。ここで処理された基材両面は、膜厚約200μmの酸化珪素薄膜で全面が被覆されていた。得られた基材について、実施例1と同様にして酸化珪素薄膜表面の水の接触角を測定した。その結果を表1に示す。

【0036】比較実験例1と同様のマグネットロン型低圧高遠スペッタリング装置を用い、酸化珪素をターゲット材料とし、アルゴンガスを流して、處理圧力0.05Torr、出力8.0Wで、実施例2と同様の非結合型コントラクタレンズの片面に2分間スペッタリング処理を行なった。ここで処理されたコントラクタレンズ両面は、膜厚約200μmの酸化珪素薄膜で全面が被覆されていた。得られたコントラクタレンズについて、実施例1と同様に水の接触角を測定した。その結果を表1に示す。見掛けられたコントラクタレンズは前回(後回)とも水溶性は良好であったが、3ヶ月使用後の表面に汚れが認められ、この汚れは洗浄剤で洗浄しても除去できなかった。この3ヶ月使用後のコントラクタレンズ表面の内部観察では部分的に水はじきが認められるとともに、露滴観察では表面に斑点ないび剥離、欠損が認められ、酸化珪素薄膜が基材表面から剥離していることが明らかとなつた。

【0037】

【参考】

水の接触角

	未処理	処理直後	空气中3ヶ月放置後	スポンジテスト後
実施例1	66度	24度	28度	32度
2	95度	24度	26度	30度
3	95度	26度	28度	32度
4	66度	25度	36度	34度
5	95度	24度	27度	28度
6	66度	22度	24度	30度
比較例	95度	24度	45度	65度

(注) 1. 実施例2、3、5および比較例は、コンタクトレンズの

前面について測定。

2. 実施例1、4、6は、スパッタリング処理面について測定。

【0038】表1から明らかなように、本発明により表面処理された基材はいずれも初期水溶性に優れ、しかも空気中に3ヶ月放置後及び通常の使用条件ではるかに遙かに過剰なスポンジテスト後であっても十分な耐水性を保持しているのに対して、無機酸化物複膜のみを形成した比較例では、短時間表面の空気中3ヶ月放置後及びスポンジテスト後の水溶性の低下が著しい。これは、両者の無機酸化物複膜を外観複層として有する場合であっても、本発明のように予めプラズマ重合膜を形成させることにより、該無機酸化物複膜の耐久性が顯著に改善されることを示している。

【0039】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は、プラズマ重合処理と無機酸化物複膜の形成とを組み合わせ、且つ基材表面の少くとも一部をプラズマ重合膜により被覆するとともに、基材表面の少くとも一部を無機酸化物複膜により直接被覆するかはるび／またはプラズマ重合膜と無機酸化物複膜により不連続するこことによって、良好な耐水性を有するとともに、汚れが付着し難く且つ空気中放置や繰り返される洗浄にも十分耐えることができ、また長期間の使用でも基材と被覆膜との密着が十分保たれる等、優れた物品を製造することができる。しかも本発明においては、プラズマ重合処理

と無機酸化物複膜の形成とを適切に組合せて実施することにより、例えばコンタクトレンズの場合には眼鏡の動きへの対応性に優れ、また抗血栓性や生体適合性が良好な耐水性と耐水性とがバランスして基材表面を効率よく保護できるのみならず、比的的厚い無機酸化物複膜を形成した場合でも十分な耐久性を持たせることができる。優れた特性を備えた多種な物品を効率よく製造できるものである。本発明により製造される物品は、種々の人工臓器、器官、細胞培養用器材、外科・看護用器具等のほか、表面が耐水性であることが望まれる他の一般器具・器材として、好適に使用することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】基材の特定主要表面上に不連続プラズマ重合膜と不連続無機酸化物複膜とかが形成された、本発明による物品の模式断面図である。

【図2】基材の一方の主要表面上に不連続プラズマ重合膜と不連続無機酸化物複膜が形成され、且つ他方の主要表面上に連続無機酸化物複膜が形成された、本発明による物品の模式断面図である。

【図3】基材の特定主要表面上に連続プラズマ重合膜と不連続無機酸化物複膜が形成された、本発明による物品の模式断面図である。

【図4】基材の一方の主要表面上に凍結プラズマ重合膜と連続無機酸化物薄膜とが形成され、且つ他方の主要表面上に不連続無機酸化物薄膜が形成された、本発明による物品の模式断面図である。
【符号の説明】

【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

